Для цитирования: Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 1. С. 53-61
УДК 543.31
DOI:10.15826/analitika.2015.20.1.001

Сравнение методов оценивания риска ошибочного контроля качества природных вод

О.М. Розенталь[1], Л.Н. Александровская[2]

[1]*Институт водных проблем РАН, Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Губкина, д. 3*
[2]*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ), Российская Федерация, 125993, Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д. 4*

**Адрес для переписки: Розенталь Олег Моисеевич, E-mail: orosental@rambler.ru*

Поступила в редакцию 6 ноября 2015 г., после исправлений – 8 декабря 2015 г.

Предложена новая концепция контроля качества природных вод. В настоящее время с этой целью используется «безрисковый» метод, предусматривающий сравнение измеренной концентрации C каждого загрязняющего вещества с установленными нормативами, такими как предельно допустимая концентрация **(ПДК**) без указания вероятности выполнения условий типа $C \leq$ ПДК или $C >$ ПДК. Такая схема контроля соответствует концепции абсолютной точности результатов анализа и контроля. Следуя современной теории безопасности необходимо перейти к концепции приемлемого риска, в соответствии с которой значение ПДК должно быть дополнено указанием вероятности, с которой выполняется условие нахождения контролируемого показателя в допуске или риска выхода за его пределы. В математической постановке – это задача построения доверительного интервала на вероятность выполнения указанного условия (толерантного интервала). В работе применительно к задаче контроля качества вод исследуются методы построения непараметрического и параметрического толерантных интервалов, из которых первый не зависит от закона распределения контролируемого показателя, а второй может быть построен при условии нормального закона. Исследуется вопрос об объеме необходимых измерений, которые следует произвести для оценки качества воды при использовании каждого из этих методов, и сделан вывод о существенных преимуществах параметрического подхода. В работе также развит метод раздельного подтверждения требований, установленных для средней концентрации контролируемого показателя и ее дисперсии. Показано, что по необходимому объему испытаний метод занимает промежуточное положение между методами непараметрического и параметрического толерантного интервала. Для преодоления ограничения в виде условия нормальности соответствующего закона распределения разработана методика оценивания требуемой вероятности, основанная на использовании математического аппарата порядковых статистик, сочетающего в себе преимущества обоих подходов. Все приведенные исследования иллюстрируются расчетными примерами, представляющими, по существу, рабочие методики по практическому применению предлагаемых подходов.

Ключевые слова: предельно допустимая концентрация, контроль качества воды, непараметрический и параметрический толерантные интервалы, эмпирическая функция распределения вероятностей, порядковые статистики, оценка соответствия

For citation: Analitika i kontrol’ [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 1, pp. 53-61
DOI: 10.15826/analitika.2015.20.1.001

Comparison of methods for estimating the risk of erroneous quality control of natural waters

O.M. Rosenthal[1], L.N. Alexandrowskja[2]

[1]*Institute of Water Problems of RAS, Gubkin ul., 3, Moscow, 119991, Russian Federation*
[2]*Moscow aviation Institute (national research University) (MAI), Volokolamskoe shosse, 4, 125993, Moscow, 125993, Russian Federation*

**Corresponding author: Oleg M. Rosenthal, E-mail: orosental@rambler.ru*

Submitted 06 November 2015, received in revised form 08 December 2015

A new concept for the quality control of natural waters was proposed. Currently, for this purpose a “risk free” method is used which involves the comparison of measured concentrations of each pollutant with the established standards, such as maximum permissible concentration (**MPC**), without specifying the probability of the fulfillment of C ≤ MPC or C > MPC type conditions. This control scheme corresponds to the concept of absolute precision of the analysis results and control. Following the modern theory of security it is necessary to get to the concept of acceptable risk, according to which the value of MPC must be supplemented by indicating the probability of finding the controlled parameter within the tolerance or the risk of going beyond its limits. In the mathematical formulation this is the task of constructing a confidence interval on the probability of performing a specified condition (tolerance interval). The current work explored different methods, applied to the problem of quality control of waters, by constructing parametric and nonparametric tolerance intervals, the first of which is independent of the law of distribution of a controlled parameter, while the second can be built under the normal law. We investigated the question of the amount of necessary measurements that should be performed to assess the water quality using each of these methods, and concluded that the parametric approach has substantial advantages. The paper also developed a method for separate confirmation of the requirements established for the mean concentration of the controlled parameter and its variance. It was shown that the required volume of test method occupies an intermediate position between the methods of parametric and nonparametric tolerance interval. To overcome the limitations in terms of normality of the relevant distribution law, a procedure was developed for estimating the required probabilities based on the mathematical apparatus of the order statistics that combines the advantages of both approaches. All of these studies were illustrated by computational examples that represent, in essence, the work practices of the practical application of the proposed approaches.

Keywords: maximum allowable concentration, water quality control, non-parametric and parametric tolerance intervals, empirical probability distribution function, order statistics, conformity assessment

Введение

Контроль качества природных вод – необходимое звено управления водными ресурсами. К сожалению, достоверность принимаемых решений о выполнении или нарушении предъявляемых требований снижается при необходимости суждения по результатам периодических измерений контролируемых показателей, непостоянных в пространстве и во времени [1]. Могут быть неточно установлены такие важнейшие характеристики, как повторяемость случаев нарушения установленных нормативов. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты контроля концентрации меди в воде реки Тагил в районе Леневского водохранилища (данные Нижнетагильского металлургического комбината помечены квадратами), демонстрирующие неоднозначность заключений о качестве воды при анализе проб, отобранных с разной периодичностью. Здесь предельно допустимая концентрация (**ПДК**) составляет 1 мкг/дм^3. Поэтому, судя по результатам ежемесячных наблюдений, вода соответствует установленным требованиям, а по результатам еженедельных данных – не соответствует (в 12 случаях из 21). Из результатов же наблюдений через каждые полмесяца следует, что несоответствия нередки (3 случая из 11).

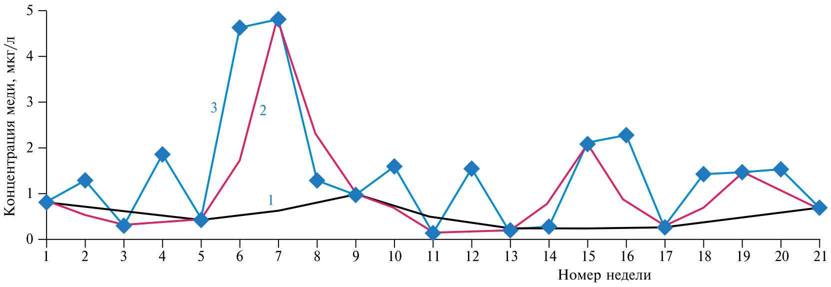

Рис. 1. Концентрация меди в р. Тагил (Иртышский бассейновый округ), лето-осень 2001 г.: 1 – ежемесячные наблюдения, 2 – измерения через две недели, 3 – еженедельные наблюдения (точки измерения помечены квадратами)

Учет нестабильности показателей качества воды необходим, например, для разработки нормативов допустимых сбросов (**НДС**) [2]. При отсутствии сверхнормативного загрязнения по [2] НДС «определяются исходя из нормативов качества воды». А при наличии такого загрязнения – «из условий соблюдения в контрольном пункте сформировавшегося природного фонового качества воды» [2]. Отметим также, что уровень надежности результатов наблюдений зависит от объема данных. Так, шести ежемесячных измерений (рис. 1) недостаточно для формирования заключения на основе выборочного контроля [1], а 21 еженедельного измерения (там же) уже достаточно. Строгая оценка в подобных случаях требует принятия концепции приемлемого риска ошибочного заключения, для чего вместо существующей практики ограничения контролируемой концентрации C условием C ≤ ПДК необходимо ограничивать вероятность P нарушения этого неравенства заданным значением этой величины $R_з$:

$$P\{C \leq \text{ПДК}\} \geq R_з. \qquad (1)$$

Неравенство (1) ограничивает набор методов оценки соответствия воды установленным требованиям. Общее правило такой оценки основано на выполнении условия, определяющего так называемый толерантный интервал «для которого можно утверждать с заданной доверительной вероятностью γ, что он содержит, по крайней мере, заданную долю определенной совокупности» [3]:

$$P\left\{\int_A^B f(x)\,dx \geq R_з\right\} = \gamma \qquad (2)$$

где $f(x)$ – плотность распределения вероятности показателя x[1].

Непараметрический метод оценки соответствия воды нормативным требованиям

В современной практике уровень удаленности исследуемой концентрации от ее нормативного значения, т.е. величина $|C$ - ПДК$|$ часто количественно не оценивается. Вместо этого лишь констатируется факт нормативного или сверхнормативного содержания загрязняющего воду вещества, для чего учитывается количество d неудовлетворительных результатов измерений и $(n – d)$ удовлетворительных из их общего числа n.

По результатам измерений отдельных проб вместо истинного числа d фиксируется его выборочное значение $\hat{d}$, представляющее собой случайную величину. Поэтому случайной оказывается также и точечная оценка вероятности $\hat{R} = 1 - \dfrac{\hat{d}}{n}$, которая принадлежит непараметрическому толерантному интервалу, ограниченному нижней ($R_н$) и верхней ($R_в$) доверительными границами. Последние желательно задать так, чтобы величины d и $\hat{d}$ как можно меньше различалась. Для этого отличие $\hat{d}$ от d ограничивается сверху и снизу: $P\left\{d \leq \hat{d}\right\} = 1 - \gamma_2$, $P\left\{d \geq \hat{d}\right\} = 1 - \gamma_1$, так что доверительная вероятность $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - 1 = P\{R_н \leq R \leq R_в\}$. Здесь величины $R_н$ и $R_в$ определяются на основе интегрального закона биномиального распределения в соответствии с уравнениями Клоппера-Пирсона:

$$\left.\begin{aligned}\sum_{r=0}^{\hat{d}} \frac{n!}{r!(n-r)!} R_н^{n-r}\left(1 - R_н\right)^r = 1 - \gamma_2 \\ \sum_{r=0}^{\hat{d}-1} \frac{n!}{r!(n-r)!} R_в^{n-r}\left(1 - R_в\right)^r = \gamma_1\end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

1 В то время как доверительный интервал «накрывает» с заданной вероятностью некоторый параметр распределения (например, математическое ожидание), толерантный интервал характеризует с заданным уровнем доверия (доверительной вероятностью) сосредоточенную на нем вероятностную меру, значение которой не менее заданного.

Относительно оцениваемого неизвестного значения R на основе (3) могут быть сформированы следующие статистические гипотезы.
1. Качество воды не соответствует установленным требованиям ($R \leq R_з$) при альтернативной гипотезе соответствия ($R > R_з$), проверка чего составляет задачу государственного водного контроля. Отвечающие этим гипотезам односторонние решающие правила имеют вид $R \leq R_з$ и $R > R_з$ при $\gamma_1 = 1$. Здесь ошибка первого рода, определяемая вероятностью принятия альтернативной гипотезы, когда верна нулевая, составляет малую величину $\alpha = 1 - \gamma_2$. В то же время ошибка второго рода, определяемая вероятностью принятия нулевой гипотезы, если верна альтернативная, велика и составляет $\beta = \gamma_2$.
2. Качество воды соответствует установленным требованиям ($R \geq R_з$) при альтернативной гипотезе несоответствия ($R < R_з$), проверка чего составляет задачу производственного контроля. Отвечающие этим гипотезам односторонние решающие правила при $\gamma_2 = 1$ следующие: $R_в \geq R_з$ и $R_в < R_з$. Здесь ошибка первого рода $\alpha = 1 - \gamma_1$, а второго рода – $\beta = \gamma_1$.

Выбор нулевой гипотезы имеет важное значение. Так, при выборе этой гипотезы в ситуации № 1 и выполнении условия $R_н > R_з$ вероятность ошибки первого рода α (то есть вероятность $R \leq R_з$) мала, однако из первого уравнения системы (3) следует, что при подстановке $R_н = R_з$ вероятность получить необходимую для выполнения условия $R_н > R_з$ комбинацию $(n, \hat{d})$ также мала, практически нереализуема, т.е. не будет признано соответствие качества воды нормативу.

Для того чтобы получить высокую вероятность комбинации $(n, \hat{d})$ нужно при фиксированном n либо иметь «запас» типа $R_1 >> R_з$, либо допустить повышенное значение величины $\hat{d}$.

Пример 1. Государственный контроль качества воды в озере Байкал требует особой тщательности. Сформулировать условия этой работы, если приемлемый риск принят на уровне $1 - R_з = 0.01$ при $\gamma = 0.9$.

Решение. Проверяется нулевая гипотеза о «несоответствии» при $R_з = 1 – 0.01 = 0.99$. Используя одностороннее решающее правило, получим из уравнений Клоппера-Пирсона при $\hat{d} = 0$ следующее условие: $R_з^n = 1 - \gamma$. Подставляя в него заданные значения $R_з$ и γ, получаем, что необходимо провести $n = 230$ проверок для установления справедливости альтернативной гипотезы о «соответствии».

Обсуждение результата. При найденном высоком количестве измерений получить выборку, в которой все пробы воды соответствуют заданным требованиям, можно примерно в одном случае из 10, поскольку $1 - \gamma = 0.1$. Получить же $\hat{d} = 0$ с высокой вероятностью, например, 0.9, можно из условия $R_1^n = \gamma$ (выражение для верхней доверительной границы при $d = 1$). При этом $R_1 = 0.9995$, поскольку $n = 230$. Столь высокое значение этой вероятности в условиях изменчивости состава поверхностных вод маловероятно. Для его снижения необходимо принять решение о допустимости повышенного числа несоответствий воды установленным требованиям ($d > 1$), например, как в Директиве Евросоюза 91/271/ЕС.

Аналогичные рассуждения могут быть проведены в случае проверки нулевой гипотезы о «соответствии». При выполнении условия $R_в < R_з$ вероятность неравенства $R \geq R_з$ мала, однако из второго уравнения системы (3) следует, что при $R_в = R_з$ вероятность получить комбинацию $(n, \hat{d} - 1)$ велика. Поэтому событие $\hat{d} > d - 1$ (повышенное число несоответствий) маловероятно и, скорее всего, принимается нулевая гипотеза, так что результат испытаний не будет отрицательным. Для признания несоответствия необходим «недобор» по вероятности ($R_2 << R_з$), либо большее число наблюдаемых несоответствий.

Как следует из изложенного, ошибки первого и второго рода α и β для двух рассмотренных нулевых гипотез имеют различное содержание. При проверке гипотезы о несоответствии α – это вероятность реализации неравенства $R \leq R_з$ при принятии решения о соответствии ($R > R_з$), а β – вероятность $R > R_з$ при принятии решения $R \leq R_з$. При проверке гипотезы о соответствии α – вероятность реализации неравенства $R \geq R_з$ при принятии решения $R < R_з$, а β – вероятность $R < R_з$ при решении $R \geq R_з$.

Пример 2. Сформулировать условия производственного контроля качества воды, предполагая снова $R_з = 0.99$, $\gamma = 0.9$.

Решение. Проверяется нулевая гипотеза о «соответствии» ($R \geq R_з$). Используя одностороннее решающее правило для $R_в$ при $\hat{d} = 0$ получим условие: $R_в \equiv 1$, то есть всегда принимается указанная нулевая гипотеза. Если же $\hat{d} = 1$ и $R_в = R_з$, то имеем $R_з^n = \gamma$, откуда $n = 10$.

Обсуждение результата. В данном случае альтернативная гипотеза $R < R_з$ при полученном значении $n = 10$ может быть принята либо при повышенном числе несоответствий воды установленным требованиям, либо при повышенном «недоборе» по вероятности $R_2 << R_3$. Здесь R_2 определяется из выражения для нижней доверительной границы при $\hat{d} = 0$, так что $R_2^n = 1 - \gamma$ и при $n = 10$: $R_2 = 0.811$, что существенно меньше $R_3 = 0.99$ (имеем избыточно высокий «недобор» вероятности). Если при этом истинное значение исследуемой вероятности R близко к заданному значению R_3, качество воды по результатам исследования не может быть признано ни удовлетворяющим, ни не удовлетворительным.

Параметрический метод оценки соответствия

Вышеприведенный метод оценки соответствия не учитывает количественную разницу между измеренной величиной и нормативом |C - ПДК|. Учет этой величины полезен потому, что позволяет сократить необходимое количество измерений.

Прежде чем показать это, отметим, что если бы закон распределения исследуемой концентрации C был известен, то вопрос о соответствии воды установленным требованиям проводился бы расчетным методом. Так, в случае нормального закона распределения $C \sim N(m\sigma^2)$ и условия $P\{C \leq \text{ПДК}\} \geq R_з$ имеем следующее решающее правило для признания соответствия воды установленным требованиям: $m + U_{Rз} <$ ПДК, где m – математическое ожидание, σ – стандартное отклонение, $U_{R_з}$ – квантиль стандартного нормального распределения.

На практике параметры m, σ^2 неизвестны, и их оценивают путем обработки данных измерений: $\bar{C} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} C_i$; $S^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(C_i - \bar{C}\right)^2$ где C_i – концентрация исследуемого вещества в воде при i-ом измерении ($i = 1,\ldots n$). Для получения решающих правил в этом случае необходимо знать распределение величины $\bar{C} + kS$, где $k \neq U_{R_з}$ учитывает отличие статистических оценок от истинных значений параметров.

В соответствии с [4] случайная величина $k = \frac{ПДК - \bar{C}}{S}$, начиная уже с $n \geq 5$ приблизительно нормальна с математическим ожиданием $M[k] = U_R$ и дисперсией $D[k] = \frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}$. Доверительные границы введенной величины имеют вид:

$$\left.\begin{aligned} k_{\text{Н}} &= U_R + U_{1-\gamma}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}}\ ; \\ k_{\text{В}} &= U_R - U_{\gamma}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}}\ . \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

При подстановке $U_R = U_{Rз}$ получим значения коэффициента, определяющего параметрический толерантный интервал при признании соответствия или несоответствия воды установленным требованиям: $\bar{C} + k_{\text{В}}S \leq ПДК$; $\bar{C} + k_{\text{Н}}S \geq ПДК.$

Так, например, для $R_з = 0.99$, $\gamma = 0.9$, $U_{R_з} = 2.327$ при увеличении n от 5 до 1000 коэффициент $k_{\text{В}}$ снижается от 4.6 до 2.4, а $k_{\text{Н}}$ растет от 1.25 до 2.26, т.е. толерантный интервал «сжимается».

Пример 3. Сравнить возможности непараметрического и параметрического методов обработки результатов измерений состава вод при условиях примера 1.

Решение. В результате обработки измерительной информации оцениваем значение k.При этом истинное значение R находится в доверительных границах $U_{R_н} \leq U_R \leq U_{R_в}$, где

$$R_{\text{Н}} = k - U_{\gamma}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}} \leq U_R \leq k + U_{\gamma}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}} = R_{\text{В}}.$$

Следуя логике примера 1, подставляем $U_{R_н} = U_{R_з}$.

Тогда $U_\gamma \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}} = k - U_{R_з}$ и из выражения для $U_{R_в}: U_{R_1} = 2k - U_{R_з}$.

Для сравнения непараметрического и параметрического подходов используем результаты расчетов примера 1, а именно $U_{R_з}$ = 2.327 (при $R_з$ = 0.99) и U_{R_1} = 3.34 (при R_1 = 0.9995). Этим данным соответствует $k_В$ = 2.83, что дает для $R_з$ = 0.99 и γ = 0.9: n = 35 вместо 230 при непараметрическом подходе. Аналогично, подставляя $U_{R_в} = U_{R_з}$, U_{R_2} = 0.882 (R_2 = 0.811), получим $k_Н$ = 1.6, что соответствует для $k_Н$ числу n = 16 вместо 10 при непараметрическом подходе.

Отметим, что доверительная вероятность γ, следовательно, и вероятности ошибок первого и второго рода, при этом сохраняют свои значения, а эффект сокращения объема выборочных измерений достигается за счет более узкого доверительного интервала. Так, при объеме испытаний n = 35 и использовании параметрического подхода получаем R_1 = 0.997 (вместо 0.9995), а при n = 16: R_2 = 0.866 (вместо 0.811).

Заметим также, что условия признания воды не соответствующей установленным требованиям в этом случае более «мягкие»: при проведении биномиальных испытаний такое решение принимается при наличии одного наблюдения сверхнормативного загрязнения воды на 10 положительных результатов, а здесь – на большее число: 16. Однако, на практике чаще отдается предпочтение первой (нулевой) гипотезе проверки несоответствия, обеспечивающей гарантированный результат $R_1 >> R_3$.

В общем случае необходимый объем измерений может быть рассчитан, исходя из допустимого отклонения коэффициента k от своего предельного значения U_{R_3}. Результаты таких расчетов, приведенные в таблице, показывают, что с ростом $R_з$ относительная величина этого отклонения уменьшается, что объясняется снижением скорости изменения интегральной функции распределения в области больших значений вероятности.

Заметим, что необходимый объем измерений определяется только точностью оценок $\overline{C}$, S^2 и не сильно возрастает с увеличением значений $R_з$, что позволяет рекомендовать использование параметрического толерантного интервала для эффективной обработки результатов измерений. Преимущества такого подхода растут с ростом величины требуемой вероятности выполнения задачи. Например, проверка гипотезы о «соответствии» воды при γ = 0.9 и d = 0 требует проведения $n_{Н.П.}$ = 230 измерений непараметрическим методом и $n_{П.}$ = 35 – параметрическим при $R_з$ = 0.99. Если же $R_з$ = 0.95, то тогда $n_{Н.П.}$ = 46 и $n_{П.}$ = 14, так что $\frac{n_{Н.П.}}{n_{П.}}$ в первом случае равно 6.8, а во втором – 3.3. Как видно, параметрический метод обработки результатов измерений позволяет либо сократить необходимый их объем, либо ограничить интервал неопределенности и может быть рекомендован для внедрения в практику государственного и производственного контроля качества вод.

Метод раздельного подтверждения соответствия

Защита гидробиоты в промышленных зонах с повышенным уровнем водопользования и связанной с этим значительной нестабильностью состава вод часто требует ограничения предельно допустимого стандартного отклонения $\sigma = \sigma_3$. Например, Директива Евросовета 91/271/ЕЭС от 21 мая 1991 года ограничивает эту величину уровнем 2ПДК. Одновременно следует ограничивать также требования к математическому ожиданию, т.е.: $m = m_з$, $\sigma^2 = \sigma^2_з$, скорее всего, предприятием-водопользователем. Тогда задача проверки статистических гипотез будет уже не одномерной, а двумерной. Это означает применение правила $\gamma_{общ} = \gamma_1 \cdot \gamma_2$, так что $\gamma_{общ}$ = 0.9, например, при $\gamma_1 = \gamma_2$ = 0.95.

Значения относительного отклонения $\left(k_B - U_{R_з}\right)/U_{R_з}$ при различных $R_з$ и γ = 0.95

n	$R_з$ = 0.95			$R_з$ = 0.99			$R_з$ = 0.999		
	$k_В$	$k_B - U_{R_з}$	$\frac{(k_B - U_{R_з})}{U_{R_з}}$	$k_В$	$k_B - U_{R_з}$	$\frac{(k_B - U_{R_з})}{U_{R_з}}$	$k_В$	$k_B - U_{R_з}$	$\frac{(k_B - U_{R_з})}{U_{R_з}}$
5	4.209	2.564	1.55	5.746	3.42	1.47	6.112	3.012	0.971
10	2.911	1.266	0.769	3.981	1.655	0.707	4.629	1.529	0.493
20	2.396	0.751	0.456	3.294	0.968	0.416	4.009	0.909	0.319
50	2.065	0.42	0.255	2.862	0.536	0.23	3.604	0.504	0.162
100	1.927	0.282	0.171	2.684	0.358	0.153	3.426	0.326	0.105
500	1.763	0.118	0.071	2.475	0.149	0.064	3.232	0.132	0.042
1000	1.727	0.082	0.049	2.430	0.104	0.044	3.189	0.089	0.028
∞	1.645	0	0	2.326	0	0	3.1	0	0

Проверка гипотезы $m = m_з$ осуществляется по решающему правилу [1,4]:

$$\frac{\bar{C} - m_з}{S/\sqrt{n}} \le t_{1-\alpha_1}(n-1), \qquad (5)$$

где $t_{1-\alpha_1}(n-1)$ – квантиль распределения Стьюдента с (n - 1) степенями свободы; $\alpha_1 = 1 - \gamma_1$ и предполагается, что $\bar{C} > m_з$. Проверка гипотезы $\sigma^2 = \sigma^2_з$ осуществляется по правилу:

$$\frac{S^2(n-1)}{\sigma_з^2} \le \chi^2_{1-\alpha_2}(n-1) \qquad (6)$$

где $\chi^2_{1-\alpha_2}(n-1)$ – квантиль χ^2-распределения Пирсона с (n - 1) степенями свободы и предполагается, что $S^2 = \sigma^2_з$.

Для расчета необходимого объема выборок формируем альтернативные гипотезы: $m = m_з + \delta_1;\ \delta_1 > 0;\ \sigma^2 = \delta_2\sigma_з^2,\ \delta_2 > 1$. Здесь δ_1, δ_2 – «пороги различимости» рассматриваемых гипотез.

Заменяя в (5), (6) неравенства на равенства (граничные значения) и учитывая односторонность решающих правил, получим для $m_з$:

$$\begin{cases} \dfrac{\bar{C} - m_з - \delta_1}{S/\sqrt{n}} = t_{\beta_1}, \quad \dfrac{\bar{C} - m_з}{S/\sqrt{n}} = t_{1-\alpha_1}\left(\dfrac{\sqrt{n}\delta_1}{\sigma}\right) \end{cases}$$, где

$\alpha_1 = 1 - \gamma_1$, β_1 – соответственно вероятности ошибки первого и второго рода; $t_{1-\alpha_1}\left(\frac{\sqrt{n}\delta_1}{\sigma}\right)$ – квантиль нецентрального t-распределения с параметром нецентральности $\left(\frac{\sqrt{n}\delta_1}{\sigma}\right)$. Используя нормальную аппроксимацию этого распределения, окончательно получим:

$$\frac{\delta_1}{\sigma} = \frac{t_{1-\alpha_1} - U_{\beta_1}\sqrt{1 + \frac{1}{2}\frac{t^2_{1-\alpha}}{n-1}}}{\sqrt{n}}$$ или при n > 50:

$$\frac{\delta_1}{\sigma} \approx \frac{U_{1-\alpha_1} - U_{\beta_1}}{\sqrt{n}}.$$

Соответствующие выражения для дисперсии имеют вид:

$$\begin{cases} \dfrac{S^2(n-1)}{\sigma_з^2} = \chi^2_{1-\alpha_2}(n-1), \quad \dfrac{S^2(n-1)}{\delta_2\sigma_з^2} = \chi^2_{\beta_2}(n-1), \end{cases}$$

откуда $\delta_2 = \dfrac{\chi^2_{1-\alpha_2}}{\chi^2_{\beta_2}}$.

При этом пересчет значений вероятности R_1 при оценке соответствия воды установленным требованиям, осуществляется по формуле $R_з = \Phi\left(\dfrac{ПДК - m_з - \delta_1}{\sqrt{\delta_{2n}}\sigma_з}\right)$, где Φ – функция стандартного нормального распределения: $\Phi\left(\dfrac{ПДК - m_з}{\sigma_з}\right) = R_1 > R_з$.

Пример 4. Сравнить объем измерений при использовании метода раздельного подтверждения требований и метода параметрического толерантного интервала при использованных значениях ($R_з$ = 0.99; γ = 0.9).

Расчет по приведенной схеме показывает, что при установлении соответствия воды нормативным требованиям метод параметрического интервала требует n = 35 измерений, а метод раздельного подтверждения – n = 65; при установлении несоответствия – n = 16 и n = 25. Как видно, ограничение сразу двух показателей качества воды сопровождается повышением объема измерений почти вдвое.

Пример 5. Определить достоверность оценки соответствия/несоответствия содержания в воде тиосернокислого аммония (ПДК = 1.6 мг/л в пересчете на аммоний-ион), если по результатам шестидесяти измерений получено, что средняя концентрация вещества $\bar{C}$ = 0.8 мг/дм^3, среднеквадратическое отклонение: S = 0.4 мг/дм^3, а максимальная концентрация C_{max} = 1.7 мг/дм^3. Сопоставить эффективность предложенных методов оценки для приемлемого риска 0.05 и γ = 0.9.

Решение. При n = 60 и одном обнаруженном несоответствии нижняя 90% -доверительная граница, определённая из (3), составляет $C_Н$ = 0.9367, а риск 0.0633 > 0.05. Следовательно, нельзя подтвердить соответствия воды установленному требованию непараметрическим методом при n = 60. Расчет показывает, что необходимое количество измерений n = 77.

В отличие от этого при использовании параметрического толерантного интервала соответствие воды установленному требованию подтверждается. В частности, без учета объема выборки имеем: $C_{max} = \bar{C} + U_{R_з} \cdot S$ = 0.8 + 1.645 · 0.4 = 1.458 мг/дм^3, что меньше ПДК. Учитывая теперь, что $R_з$ = 0.9; γ = 0.9; n = 60 получим k = 1.933 и $C_{max} = \bar{C} + k \cdot S$ = 0..8 + 1.933 · 0.4 = 1.573 мг/дм^3, что также меньше ПДК.

При раздельном оценивании математического ожидания и дисперсии: $\sigma \approx \sqrt{\delta_2} \cdot S = \sqrt{\dfrac{\chi^2_{1-\alpha_2}}{\chi^2_{\beta_2}}} \cdot S = \sqrt{\dfrac{77.93}{42.34}} \cdot 0.4 = 1.35 \cdot 0.4 = 0.54$ (мг/дм^3) ($\alpha_2 = \beta_2$ = 0.05); $m \approx \bar{C} + \delta_1 \cdot S = 0.8 + \dfrac{2 \cdot 1.645}{\sqrt{60}} \cdot 0.4$ = 0.97 (мг/дм^3) ($\alpha_2 = \beta_2$ = 0.05); $C_{max} = m + U_{R_з} \cdot \sigma$ = 0.97 + 1.645 · 0.54 = 1.86 (мг/дм^3) > 1.6 (мг/дм^3); $R_Н = \Phi\left(\dfrac{1.6 - 0.97}{0.54}\right)$ = Φ(1.17) = 0.88.

Отсюда находим, что риск 1 - $R_з$ = 0.12, что больше приемлемого 0.05.

Для того, чтобы снизить этот риск, требования к математическому ожиданию и дисперсии должны быть более жёсткие – ниже, чем их оценки, и в то же время удовлетворять условиям (4) и (5). Если, например, $C_з$ = 0.75 мг/дм^3, $\sigma_з$ = 0.35 мг/дм^3, то тогда m = 0.75.+.0.15 = 0.9 мг/дм^3; σ = 1.35 · 0.35 = 0.47 мг/дм^3,

C_{max} = 0.90 + 1.645 · 0.47 = 1.637 мг/дм³. При этом риск снижается до уровня: $1 - \Phi\left(\frac{1.6 - 0.90}{0.47}\right)$ = 1 - Φ(1.489) = 1 - 0.93 = 0.07, но все же остается выше приемлемого риска 0.05. Поэтому соответствие воды установленным требованиям также не подтверждается, т.к. объём выборки n = 60 не достаточен, чтобы можно было пренебречь статистическим разбросом оценок. Только в случае использования параметрического толерантного интервала $U_{R_H} = k - U_\gamma \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{k^2}{2(n-1)}} = 1.71$ при k = 2 имеем R = 0.956, а риск (1 - R) понижается до приемлемого уровня 0.044 < 0.05.

Таким образом, единственным методом подтверждения соответствия в данном случае является использование параметрического толерантного интервала. К сожалению, этот метод основан на предположении о нормальном законе распределения характеристик, что реализуется далеко не всегда. Со стороны малых значений этого показателя распределение может усекаться из-за невозможности отрицательных значений концентрации и из-за трудности измерения слишком малых величин. Со стороны высоких значений возможны «тяжелые хвосты». Они возникают под влиянием факторов нештатной природы: залповых сбросов загрязняющих веществ, бурного снеготаяния и т.д. В этих случаях может быть рекомендован метод, основанный на построении эмпирической функции распределения вероятностей F(x), не требующей специальной априорной информации.

Использование эмпирической функции распределения вероятностей

По данной методике интегральная функция распределения вероятностей $F(C)$ строится после упорядочения данных выборки (C_1, C_2 … C_n) по вариационному ряду $C_{(1)}$, $C_{(2)}$,… $C_{(i)}$,…$C_{(n)}$, где $C_{(1)} < C_{(2)} <\ldots< C_{(i)} <\ldots< C_{(n)}$ – порядковые статистики. Как видно, в произвольном интервале $C_{(i-1)} \le C \le C_{(i)}$ $F(C)$ скачком переходит от значения $\frac{i-1}{n}$ к $\frac{i}{n}$. Первый скачок происходит в точке $C_{(1)}$, при $C < C_{(1)}$, где $F(C)$ = 0. Последний – в точке $C_{(n)}$, где $F(C)$ = 1. Таким образом, вся измерительная информация сосредоточена в диапазоне [C_1, C_n], и остаются не наблюдаемыми «хвосты» распределения $C < C_{(1)}$ и $C > C_{(n)}$, что не позволяет оценить приемлемость допускаемых при принятии решений рисков. Поэтому для окончательного построения эмпирической функции распределения добавляются условные интервалы [$C_{(0)} = -\infty$, $C_{(1)}$], [$C_{(n)}$, $C_{(n+1)} = \infty$], а объем выборки увеличивается до n + 1 [5]. Тогда последний скачок функции распределения происходит при значении $C_{(n)} = \frac{n}{n+1}$, которое сохраняется в интервале [$C_{(n)}$, $C_{(n+1)} = \infty$]. А значения порядковой статистики $C_{(i)}$ становятся несмещенной оценкой квантиля $\hat{C}_{p_i}$, где $p_i = \frac{i}{n+1}$, т.е. вероятность того, что все $C \le C_{(i)}$ есть P{все $C \le C_{(i)}$} = p_i. В частности, поскольку значению $C_{(1)}$ соответствует вероятность $p_1 = \frac{1}{n+1}$, то также $P\{\text{все } C \le C_{(i)}\} = \frac{1}{n+1}$. Аналогично, значению $C_{(n)}$ соответствует вероятность $p_n = \frac{n}{n+1}$, так что $P\{\text{все } C \le C_{(n)}\} = \frac{n}{n+1}$, а $P\{C > C_{(n)}\} = \frac{1}{n+1}$. Как видно, в данном случае ненаблюдаемые «хвосты» распределения не отсекаются, что важно в рассматриваемых задачах контроля.

Совокупность точек ($C_{(i)}$, p_i) определяет эмпирическую функцию распределения вероятностей, учитывающую их «хвостовые» значения. По этой функции можно оценить квантиль распределения $\hat{C}_{p_i}$, а также точность его оценки вне зависимости от формы функции $F(C)$ [5].

Точное распределение вероятности np_i – биномиальное. Однако рекомендуется использовать его нормальную аппроксимацию с математическим ожиданием np_i и среднеквадратическим отклонением $\sqrt{np_i(1-p_i)}$ [4]. Ширина доверительного интервала для оценки квантиля $\hat{C}_{p_i}$ определяется как $\Delta_i = \pm u_{\frac{1+\gamma}{2}} \sqrt{np_i(1-p_i)}$ ($U_{\frac{1+\gamma}{2}}$ – квантиль стандартного нормального распределения). Далее, отсчитывая от i-го значения $i - \Delta_i$, $i + \Delta_i$, получаем доверительные границы для квантиля $\hat{C}_{p_i}$.

Пример 6. Исследовать на «нормальность» функцию распределения вероятностей (рис. 2) концентрации железа в воде р. Исеть (приток Тобола, створ 9.3 км ниже г. Каменск-Уральского, 1999-2001 гг., 824 измерения), если оценка математического ожидания концентрации $\bar{C}$ = 0.478, а ее среднеквадратического отклонения S = 0.469. Сравнить контролируемый показатель вещества в случаях эмпирической и нормальной функций распределения с вероятностью 0.95.

Решение. Функция нормального распределения имеет нулевой показатель асимметрии $\sqrt{\beta_1} = \frac{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(C_i - \bar{C})^3}{\sigma^3}$ = 0 и показатель эксцесса (кривизны), равной $\beta_2 = \frac{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(C_i - \bar{C})^4}{S^4}$ = 3, тогда как для эмпирической функции эти характеристики составляют 2.576 и 12.244. Соответственно, контролируемый показатель для нормальной функции распределения равен $\hat{C}_{0.95} = \bar{C} + 1.64 \cdot S$ = 0.478 +

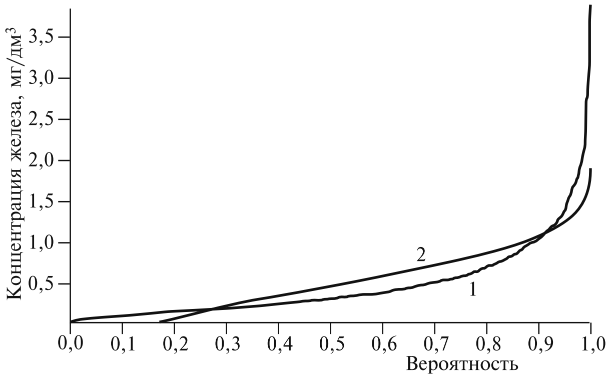

Рис. 2. Эмпирическая функция распределения концентрации железа в воде р. Исеть (1) и соответствующее нормальное распределение (2)

$1.64 \cdot 0.469 = 1.247$, а для эмпирической (рис. 2) заметно больше: $\hat{C}_{0.95} = 1.5$. Этот результат не обладает высокой достоверностью, поскольку получен по выборке. Поэтому при принятии обоснованного водохозяйственного решения необходимо знание доверительного интервала, накрывающего $\hat{C}_{0.95}$ с заданной доверительной вероятностью.

Пример 7. Оценить доверительные границы $\hat{C}_{p_i}$ для данных примера 6.

Решение. Здесь при заданном значении $p_i = \dfrac{i}{n+1}$ = 0.95 и n = 824: i = 784. Если выбрать γ = 0.9, т.е. $u_{\frac{1+\gamma}{2}}$ = 1.64, то $\Delta_i = \pm 1.64\sqrt{824 \cdot 0.95 \cdot 0.05}$ = 10.26 ≈ 11 (округление принято делать в сторону «худшего», т.е. большего значения Δ_i). Нижней доверительной границе будет соответствовать порядковая статистика при I = 784 – 11 = 773, $p_i = \dfrac{773}{825} = 0.934$. Верхней границе – при i = 784 + 11 = 795, $p_i = \dfrac{795}{825} = 0.964$. Учитывая теперь экспериментальные данные, использованные при построении рис. 2, приближенно получаем: $C_{0.934}$ = 1.25, $C_{0.934}$ = 1.75. Если же не учитывать отклонение эмпирического закона распределения от нормального, то вероятности 0.95 будет соответствовать концентрация 1.247 (пример 6), т.е. нижняя доверительная граница 1.25 > 1.247.

Покажем, что такая разница возрастает с ростом вероятности.

Пример 8. Пусть для экспериментальных данных примера 6 требуемая вероятность повышена: $p_i = \dfrac{i}{n+1}$ = 0.99, откуда i = 816, $\hat{C}_{0.99}$ = 2.2, $\Delta_i = \pm 1.64\sqrt{824 \cdot 0.99 \cdot 0.01}$ = 4.68 ≈ 5. Следовательно, нижняя доверительная граница определяется порядковой статистикой при i = 816 – 5 = 811, $p_i = \dfrac{811}{825} = 0.983$; верхняя граница – при i = 816 + 5 = 821, $p_i = \dfrac{821}{825} = 0.995$. Тогда $C_{0,983}$ = 2.06; $C_{0.995}$ = 2.94. А для нормального закона распределения $\hat{C}_{0.9}$ = 0.478 + 2.33 $\cdot$ 0.469 = 1.57.

Как видно из примеров 7 и 8, аппроксимация экспериментального закона распределения нормальной функцией приводит к ошибке, возрастающей с ужесточением требований. В таких случаях целесообразно использование математического аппарата порядковых статистик, позволяющего оценить приемлемый риск и получить численные значения контролируемого показателя, соответствующие этому риску.

Заключение

Разработана приближенная аналитическая формула построения параметрического толерантного интервала, существенно расширяющая границы имеющихся в справочной литературе таблиц. Предложена простая методика построения оценок квантилей произвольного закона распределения вероятностей контролируемого показателя и определения точности этих оценок. Впервые проведен сравнительный анализ и выданы рекомендации по практическому применению предложенных в статье подходов к построению толерантных интервалов для целей анализа и контроля качества воды.

Установлено:

1. Метод непараметрического толерантного интервала, не требующий информации о законе распределения вероятностей исследуемого показателя качества вод, является универсальным и, вероятно, наиболее доступным для решения задач водного контроля. Недостатком этого метода является необходимость повышенного объема измерений.
2. С точки зрения получения данных о контролируемых показателях при минимальном количестве измерений наиболее эффективен метод параметрического толерантного интервала.
3. Также прост и нагляден метод раздельного подтверждения требований, установленных для средней концентрации контролируемых показателей и ее дисперсии. По необходимому объему испытаний он занимает промежуточное положение между методами непараметрического и параметрического толерантного интервала.
4. Второй и третий методы основаны на предположении о нормальном законе распределения контролируемого показателя. В случае, если экспериментальный закон распределения отличается от нормального, рекомендуется использовать метод порядковых статистик. В отличие от непараметрического толерантного интервала, также не требующего знания вида закона распределения вероятностей контролируемого показателя, использование порядковых статистик позволяет не только оценить приемлемый риск, но и получить численные значения контролируемого показателя, соответствующие этому риску.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александровская Л.Н., Розенталь О.М. Водно-экологическое нормирование // Водные ресурсы, 2011. Т. 38, № 1. С. 108-119.
2. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей: Утв. приказом N 333 МПР России 17.12.2007 г. 54 с.
3. ГОСТ Р 50779.10-2010 (ИСО 3534-1-93). Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения. М.: ФГУП Стандартинформ, 2010. 42 с.
4. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных. пер. с англ. М.: Мир, 1980. 610 с.
5. David H. A., Nagaraja H. N. Order Statistics. N. Y.: John Wiley & Sons, 2003. 488 p.

REFERENCES

1. Alexandrovskaya L. N., Rozental O. M. [Water-environmental regulation] *Water resources,* 2011, vol. 38, no. 1, pp. 108-119
2. *Metodika razrabotki normativov dopustimyh sbrosov veshhestv i mikroorganizmov v vodnye ob«ekty dlja vodopol'zovatelei: Utv. prikazom № 333 MPR Rossii* [The methodology for developing standards of permissible discharges of substances and the microorganisms of the soil-organisms into water bodies for water users]. Appr. the order N 333 of the MNR of the Russian Federation of 17 December 2007 (in Russian).
3. *GOST R 50779.10-2010 (ISO 3534-1-93). Statisticheskie metody. Veroiatnost' i osnovy statistiki. Terminy i opredeleniia* [State Standard 50779.10-2010 (ISO 3534-1-93) Statistical methods. Probability and fundamentals of statistics. Terms and definitions] Moscow, Standartinform Publ., 2010. 42 p. (in Russian).
4. Dzhonson N., Lion F. *Statistika i planirovanie eksperimenta v tekhnike i nauke. Metody obrabotki dannykh* [Statistika and experiment planning in equipment and science. Data processing methods]. Moscow, Mir, 1980, 610 p.
5. David H.A., Nagaraja H.N. *Order Statistics*. N. Y., John Wiley & Sons, 2003, 488 p.